

# ETHYLENE TRIMERIZATION CATALYST AND ETHYLENE TRIMERIZATION METHOD USING THE SAME

**Publication number:** JP2003088760

**Publication date:** 2003-03-25

**Inventor:** YOSHIDA OSAMU; OKADA HISANORI; MURAKITA YOSHIYUKI

**Applicant:** TOSOH CORP

**Classification:**

- **International:** B01J31/22; C07B61/00; C07C2/32; C07C11/107; C08F4/602; C08F4/619; C08F10/00; C08F10/02; B01J31/16; C07B61/00; C07C2/00; C07C11/00; C08F4/00; C08F10/00; (IPC1-7): C07B61/00; C08F4/602; C08F10/02; B01J31/22; C07C2/32; C07C11/107

- **European:**

**Application number:** JP20010285186 20010919

**Priority number(s):** JP20010285186 20010919

**Report a data error here**

## Abstract of JP2003088760

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To produce 1-hexene efficiently and highly selectively from ethylene.  
**SOLUTION:** The trimerization catalyst consists of either an organic metal complex coordinated with a neutral multi-dentate ligand and having a tripod- type structure defined as  $AMB_n$  (1) (in the formula, n is an integer of 1-3; A denotes a neutral multi-dentate ligand having a tripod-type structure; M denotes a transition metal atom belonging to group III to group X of a periodic table; B denotes one or more substances selected from hydrogen atom, a halogen atom, and linear or branched alkyl groups), a halogenated inorganic compound, and an alkyl aluminoxamine or an organic metal complex as described above, a halogenated inorganic compound, an alkyl aluminoxamine, and an alkyl- containing compound. The catalyst is used for the production.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-88760

(P2003-88760A)

(43) 公開日 平成15年3月25日 (2003.3.25)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ページ (参考)
B 0 1 J 31/22		B 0 1 J 31/22	Z 4 G 0 6 9
C 0 7 C 2/32		C 0 7 C 2/32	4 H 0 3 9
11/107		11/107	4 J 0 2 8
// C 0 7 B 61/00	3 0 0	C 0 7 B 61/00	3 0 0
C 0 8 F 4/602		C 0 8 F 4/602	
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 11 頁) 最終頁に続く			
(21) 出願番号	特開2001-285186(P2001-285186)	(71) 出願人	000003300 東ソー株式会社 山口県新南陽市開成町4560番地
(22) 出願日	平成13年9月19日 (2001.9.19)	(72) 発明者	吉田 誠 三重県桑名市新西方5-304
		(72) 発明者	岡田 久則 三重県四日市市市港4町360-1
		(72) 発明者	村北 栄之 三重県四日市市別名3丁目4-1
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 エチレンの三量化触媒およびその触媒を用いたエチレンの三量化方法

(57) 【要約】

【課題】 エチレンから効率よく、かつ高選択的に1-ヘキセンを製造する。

【解決手段】  $AMB_n$  (1)  
 (式中、nは1~3の整数である。Aは三脚型構造を有する中性の多座配位子であり、Mは周期表3族~10族の遷移金属原子、Bは水素原子、ハロゲン原子、および直鎖もしくは分岐状のアルキル基からなる群より選ばれた1種以上を表す。)で示される三脚型構造を有する中性の多座配位子が配位した有機金属錯体とハロゲン化された無機化合物とアルキルアルミノキサン、あるいは当該有機金属錯体とハロゲン化された無機化合物とアルキルアルミノキサンとアルキル基含有化合物からなる触媒を用いる。



触媒およびこの触媒を用いたエチレンの三量化方法に関する。さらに詳しくは、線状低密度ポリエチレン (LLDPE) の原料モノマーとして有用な 1-ヘキセンをエチレンから効率的く、かつ高選択的に製造するエチレンの三量化触媒、およびこの触媒を用いたエチレンの三量化方法に関する。

【0002】

【従来の技術】エチレンを三量化して 1-ヘキセンを得る方法において、クロム化合物を触媒として用いることは公知である。例えば、特開昭 62-265237 号公報にはクロム化合物、ポリヒドロカルビルアルミニウムオキシドおよびドナー配位子からなる触媒系が開示されている。特開平 6-239920 号公報には、クロム化合物、ピロール含有化合物、金属アルキル化合物およびハロゲンからなる触媒系が、また特開平 8-59732 号公報には、クロム化合物、金属アルキル化合物および酸アミドまたはイミド化合物からなる触媒系が開示されている。

【0003】また、特開平 6-298673 号公報には、クロミウム塩の多座配位子であるホスフィン、アルシンおよび/またはスチビとの配位錯体とアルミノキサンからなる触媒が開示されている。さらに、特開平 10-7712 号公報には、特定の遷移金属配位したクロムの塩素錯体やアルキル錯体とアルミニウム化合物からなる触媒が、特開平 10-231317 号公報には、環状ポリアミンまたはヒドロトリス (ピラゾール) ポレートが配位した有機金属錯体とアルキルアルミニウム化合物からなる触媒が開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、特開昭 62-265237 号公報に記載の方法では、1-ヘキセンと同時にポリエチレンが多く副生する欠点があった。特開平 6-239920 号公報に記載の方法は、ポリエチレンの副生が少なく、この点ではかなり改善している。しかし、触媒の構成成分であるピロール含有化合物は、空気に対して極めて不安定な物質であるため着色して劣化しやすい。従って、取り扱いが難しくばかりか、反応終了後は着色成分を除去するための処理または新たな装置を必要とする等、工業的な触媒としては十分なものではなかった。また、特開平 8-59732 号公報に記載の方法では、触媒の構成成分である酸アミドまたはイミド化合物の化合物群の中で活性を得るには、ある特定のイミド化合物 (即ちマレイミド) を用いる必要がある。マレイミドは溶解性が低いため触媒調製が煩雑であり、入手が難しいばかりか高価であり、経済性の面においても問題がある。

【0005】一方、特開平 6-298673 号公報に記載の方法では、実験データの利用性が乏しい。また、特開平 10-7712 号公報に記載の方法は、触媒活性が低いという問題がある。さらに、特開平 10-2313

17 号公報に記載の方法は、ポリエチレンの生成が多いばかりか、オリゴマー中の 1-ヘキセン選択性も低いという欠点がある。

【0006】本発明は上記の課題に鑑みてなされたものであり、その目的は LLDPE の原料モノマーとして有用な 1-ヘキセンをエチレンから効率的く、かつ高選択的に製造し、しかも取り扱いの容易なエチレンの三量化触媒、およびこの触媒を用いたエチレンの三量化方法を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決するため鋭意検討を行った結果、ハロゲン化された無機化合物と特定の多座配位子が配位した周期表 3 族~10 族の遷移金属を有する有機金属錯体とアルキルアルミノキサン、あるいはハロゲン化された無機化合物と周期表 3 族~10 族の遷移金属を有する有機金属錯体とアルキルアルミノキサンとアルキル基含有化合物からなるエチレンの三量化触媒は、安定で取り扱いが容易であり、しかもこれを用いると高い活性でエチレンの三量化反応が進行し、高選択的に 1-ヘキセンが生成することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】即ち本発明は、ハロゲン化された無機化合物と三脚型構造を有する中性の多座配位子が配位した周期表 3 族~10 族の遷移金属を有する有機金属錯体とアルキルアルミノキサン、あるいはハロゲン化された無機化合物と当該有機金属錯体とアルキルアルミノキサンとアルキル基含有化合物からなるエチレンの三量化触媒およびそれを用いたエチレンの三量化方法に関する。

【0009】

【発明の実施の形態】次に、本発明についてさらに詳しく説明する。

【0010】本発明においては、エチレンの三量化触媒を構成する一成分として、下記一般式 (1)

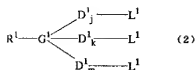
AMB<sub>n</sub> (1)

(式中、A は三脚型構造を有する中性の多座配位子であり、M は周期表 3 族~10 族の遷移金属原子、B は水素原子、ハロゲン原子、および炭素数 1~10 の直鎖もしくは分岐状のアルキル基からなる群より選ばれる 1 種以上を表し、n は M の価数と等しい整数を表す。) で示される三脚型構造を有する中性の多座配位子が配位した有機金属錯体が用いられる。

【0011】ここで、当該有機金属錯体に配位させる三脚型構造を有する中性の多座配位子として用いられるものは特に限定されないが、例えば、下記一般式 (2)

【0012】

【化 5】

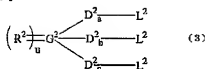


(式中、j, k, mはそれぞれ独立して0～6の整数であり、D<sup>1</sup>はそれぞれ独立して置換基を有しているもよい2価の炭化水素基、L<sup>1</sup>はそれぞれ独立して周期表14族、15族、16族または17族元素を含有する置換基を表す。また、G<sup>1</sup>は炭素またはケイ素、R<sup>1</sup>は水素原子、炭素数1～10のアリール基または炭素数6～10のアリール基を表す。)

または下記一般式(3)

【0013】

【化6】



(式中、a, b, cはそれぞれ独立して0～6の整数であり、uは0または1の整数である。D<sup>2</sup>はそれぞれ独立して置換基を有しているもよい2価の炭化水素基、L<sup>2</sup>はそれぞれ独立して周期表14族、15族、16族または17族元素を含有する置換基を表す。また、G<sup>2</sup>は窒素原子またはリン原子、R<sup>2</sup>は酸素原子またはイオウ原子を表す。)で示される三座配位子が好適なものとして挙げられる。

【0014】上記一般式(2)および(3)において、D<sup>1</sup>およびD<sup>2</sup>としては特に限定されるものではないが、例えば、アルキレン基、シクロアルキレン基、フェニレン基、トリレン基、キシリレン基等が挙げられる。また、その置換基としては、例えば、メチル基、エチル基等のアルキル基類、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基類等が挙げられる。

【0015】一般式(2)および(3)において、L<sup>1</sup>およびL<sup>2</sup>で示される周期表14族、15族、16族または17族元素を含有する置換基は特に限定されるものではないが、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基類、フェノキシ基、2,6-ジメチルフェノキシ基等のアリールオキシ基類、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基等のアルキルチオ基類、フェニルチオ基、トリルチオ基等のアリールチオ基類、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ビス(トリメチルシリル)アミノ基等のジアルキルアミノ基類、ジフェニルアミノ基等のジアリールアミノ基類、メチルフェニル基等のアルキルアリールアミノ基類、ジメチルホスフィノ基、ジエチルホスフィノ基等のジアルキルホスフィノ基類、ジフェニルホスフィノ基、ジトリルホスフィノ基等のジアリール

ルホスフィノ基類、メチルフェニルホスフィノ基等のアリールアリールホスフィノ基類が挙げられる。

【0016】また、フリル基、ベンゾフリル基、チエニル基、ベンゾチエニル基、ビラゾリル基、トリアゾリル基、テトラゾリル基、ビリジル基、イミダゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、インダゾリル基、キノリル基、イソキノリル基、オキサゾリル基、チアゾリル基等の周期表14族、15族、16族または17族元素を含有する複素環基類が挙げられる。これらの複素環基類の環上の置換基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基、フェニル基等が挙げられる。

【0017】一般式(2)におけるR<sup>1</sup>は特に限定されるものではないが、例えば、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンシル基、ヒドロキシメチル基、シアノエチル基、アリル基、トリフルオロプロピル基等の炭素数1～10のアルキル基類、またはフェニル基、p-メチルフェニル基、p-クロロフェニル基等の炭素数6～10のアリール基類が挙げられる。

【0018】上記一般式(2)および(3)で示される三脚型構造を有する中性の三座配位子は特に限定されるものではないが、例えば、周期表14族、15族、16族または17族元素を含有する置換基を持つ多座配位子としては、トリス(メトキシメチル)メタン、1,1,1-トリス(メトキシメチル)エタン、1,1,1-トリス(メトキシメチル)プロパン、1,1,1-トリス(メトキシメチル)ブタン、1,1,1-トリス(エトキシメチル)エタン、1,1,1-トリス(プロポキシメチル)エタン、1,1,1-トリス(ブトキシメチル)エタン、1,1,1-トリス(フェノキシメチル)エタン等の含酸素三座配位子類、1,1,1-トリス(メチルチオメチル)エタン、1,1,1-トリス(ブチルチオメチル)エタン、1,1,1-トリス(フェニルチオメチル)エタン等の含イオウ三座配位子類、1,1,1-トリス(ジメチルアミノメチル)エタン、1,1,1-トリス(ジフェニルアミノメチル)エタン等の含窒素三座配位子類、1,1,1-トリス(ジフェニルホスフィノメチル)エタン、1,1,1-トリス(ジメチルホスフィノメチル)エタン等の含リン三座配位子類が挙げられる。

【0019】さらに、周期表14族、15族、16族または17族元素を含有する複素環基を持つ多座配位子としては、トリフルルメタン、トリス(5-メチル-2-フリル)メタン、トリス(5-エチル-2-フリル)メタン、トリス(5-ブチル-2-フリル)メタン、1,1,1-トリフルルエタン、トリフルルメタン、トリフルルホスフィン、トリフルルホスフィノキシド等の含酸素三座配位子類、トリス(チエニル)メタン等の含イオウ三座配位子類、さらにトリ(1-ビラゾリル)メタ

ン、トリス(3, 5-ジメチル-1-ビラゾリル)メタン、トリス(3, 5-ジイソプロピル-1-ビラゾリル)メタン、トリス(3, 5-ジフェニル-1-ビラゾリル)メタン、1, 1, 1-トリス(3, 5-ジメチル-1-ビラゾリル)エタン、1, 1, 1-トリス(3, 5-ジメチル-1-ビラゾリル)プロパン、1, 1, 1-トリス(3, 5-ジメチル-1-ビラゾリル)ブタン、トリス(2-ビリジリル)メタン、トリス(6-メチル-2-ビリジリル)メタン、トリス(2-ビリジリル)アミン、トリス(2-ビリジリル)ホスフィン、トリス(2-ビリジリル)ホスフィンオキシド、トリス(2-ビリジリル)ヒドロキシメタン、トリス(1-イミダゾリル)メタン、トリス(3, 5-ジメチル-1-ビラゾリル)メタン、トリス(3, 5-ジエチル-1-ビラゾリル)メタン、トリス(3, 4, 5-トリメチル-1-ビラゾリル)メタン、トリス(3, 5-ジメチル-4-n-ブチル-1-ビラゾリル)メタン、トリス(3-フェニル-5-メチル-1-ビラゾリル)メタン、トリス(3-(4-トリル)-5-メチル-1-ビラゾリル)メタン、トリス(3-(4-アニシル)-5-メチル-1-ビラゾリル)メタン、トリス(3-(2-ビリジリル)-5-メチル-1-ビラゾリル)メタン、トリス(3-(3-ビリジリル)-5-メチル-1-ビラゾリル)メタン、トリス(3-(4-ビリジリル)-5-メチル-1-ビラゾリル)メタン、トリス(3-フェニル-1-ビラゾリル)メタン、メチル-トリス(3-フェニル-1-ビラゾリル)メタン、メチル-トリス(3, 5-ジメチル-1-ビラゾリル)メタン、トリス(3-(4-トリル)-1-ビラゾリル)メタン、トリス(3-(4-アニシル)-1-ビラゾリル)メタン、トリス(3-(4-トリル)-1-ビラゾリル)メタン、トリス(3-(4-アニシル)-1-ビラゾリル)メタン、トリス(3-エチル-1-ビラゾリル)メタン、トリス(3-メチル-1-ビラゾリル)メタン、トリス(3-エチル-1-ビラゾリル)メタン等の含窒素三座配位子類が挙げられる。

[0020] 上記一般式(1)で示される有機金属錯体の具体的な例としては特に限定されるものではないが、例えば、有機金属錯体のMが周期表6族のクロム元素である場合を例示すると、トリス(メトキシメチル)メタンクロムトリクロライド(III)、トリス(メトキシメチル)メタンクロム(ベンジル)ジクロライド(III)、1, 1, 1-トリス(メトキシメチル)エタンクロムトリクロライド(III)、1, 1, 1-トリス(エトキシメチル)エタンクロムトリクロライド(III)、1, 1, 1-トリス(プロキシメチル)エタンクロムトリクロライド(III)、1, 1, 1-トリス(フェノキシメチル)エタンクロムトリクロライド(III)、トリフルルメタンクロムトリクロライド(III)、

1, 1, 1-トリス(メチルチオメチル)エタンクロムトリクロライド(III)、1, 1, 1-トリス(ジメチルアミノメチル)エタンクロムトリクロライド(III)、トリス(ビラゾリル)メタンクロムトリクロライド(III)、トリス(3, 5-ジメチル-1-ビラゾリル)メタンクロムトリクロライド(III)、トリス(3, 5-ジエチル-1-ビラゾリル)メタンクロムトリクロライド(III)、トリス(3, 5-ジメチル-1-ビラゾリル)-メチル-メタンクロムトリクロライド(III)、トリス(3-フェニル-5-メチル-1-ビラゾリル)メタンクロムトリクロライド(III)、トリス(3-(2-ビリジリル)-5-メチル-1-ビラゾリル)メタンクロムトリクロライド(III)、トリス(3-(3-ビリジリル)-5-メチル-1-ビラゾリル)メタンクロムトリクロライド(III)、トリス(3-(4-ビリジリル)-5-メチル-1-ビラゾリル)メタンクロムトリクロライド(III)、トリス(3-フェニル-1-ビラゾリル)メタンクロムトリクロライド(III)、トリス(3-(3-トリル)-5-メチル-1-ビラゾリル)メタンクロムトリクロライド(III)、トリス(3-(3-アニシル)-5-メチル-1-ビラゾリル)メタンクロムトリクロライド(III)、トリス(3, 5-ジメチル-1-ビラゾリル)-メチル-メタンクロム(ヒドリド)ジクロライド(III)、トリス(3, 5-ジメチル-1-ビラゾリル)メタンクロム(ベンジル)ジクロライド(III)、トリス(3, 5-ジメチル-1-ビラゾリル)メタンクロム(エチル)ジクロライド(III)、トリス(3, 5-ジメチル-1-ビラゾリル)メタンクロムトリベンジル(III)、1, 1, 1-トリス(3, 5-ジメチル-1-ビラゾリル)エタンクロムトリクロライド(III)、トリス(3, 5-ジイソプロピル-1-ビラゾリル)メタンクロムトリクロライド(III)、トリス(3-イソプロピル-1-ビラゾリル)メタンクロムトリクロライド(III)、トリス(3-エチル-1-ビラゾリル)メタンクロムトリクロライド(III)、トリス(3, 5-ジフェニル-1-ビラゾリル)メタンクロムトリクロライド(III)、トリス(2-ビリジリル)メタンクロムトリクロライド(III)、トリス(6-メチル-2-ビリジリル)メタンクロムトリクロライド(III)、トリス(2-ビリジリル)アミンクロムトリクロライド(III)、トリス(1-イミダゾリル)メタンクロムトリクロライド(III)、1, 1, 1-トリス(ジメチルホスフィノメチル)エタンクロムトリクロライド(III)、1, 1, 1-トリス(ジフェニルホスフィノメチル)エタンクロムトリクロライド(III)、1, 1, 1-トリス(ジエチルホスフィノメチル)エタンクロムトリクロライド(III)等が挙げられる。また、当該有機金属錯体のMがクロム以外の例として、特に限定されるものではないがMがス

カンジウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、モリブデン、タングステン、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム、プラチナ等の場合が挙げられる。

[illegible]

(I I I)、トリス(3-フェニル-5-メチル-1-ビザリル)メタンニッケルジクロライド(I I I)、トリス(3-フェニル-5-メチル-1-ビザリル)メタン鉄トリクロライド(I I I)、トリス(3-フェニル-5-メチル-1-ビザリル)メタン鉄ジクロライド(I I I)、トリス(3-フェニル-5-メチル-1-ビザリル)メタンニッケルトリクロライド(I I I)、トリス(3-フェニル-5-メチル-1-ビザリル)メタンクロムトリクロライド(I I I)、トリス(3-フェニル-5-メチル-1-ビザリル)メタンクロムトリクロライド(I I I)、トリス(3-フェニル-5-メチル-1-ビザリル)メタンクロムトリクロライド(I I I)等が用いられる。

【0022】本発明において、上記の三脚型構造を有する特定の多配位原子が配位した有機金属錯体の合成法は特に限定されるものではないが、例えば、Inorg. Chem., 25, 1080 (1986) 等により容易に合成することができる。この場合、使用できる金属化合物としては特に限定されるものではないが、例えば、トリス(テトラヒドロフラン)塩化スズイウム(ⅠⅠⅠ)、トリス(テトラヒドロフラン)塩化チタン(ⅠⅠⅠ)、トリス(テトラヒドロフラン)モリブデン(ⅠⅠⅠ)、トリス(テトラヒドロフラン)塩化タンスタテン(ⅠⅠⅠ)、塩化クロム(ⅠⅠ)、臭化クロム(ⅠⅠⅠ)、臭化クロム(ⅠⅠ)、ヨウ化クロム(ⅠⅠⅠ)、ヨウ化クロム(ⅠⅠ)、フッ化クロム(ⅠⅠⅠ)、フッ化クロム(ⅠⅠ)、トリス(テトラヒドロフラン)クロムトリクロライド(ⅠⅠⅠ)、トリス(1,4-ジオキサン)クロムトリクロライド(ⅠⅠ)、トリス(ジエチルエーテル)クロムトリクロライド(ⅠⅠ)、トリス(ヒンジン)クロムトリクロライド(ⅠⅠⅠ)、トリス(アゼニトリル)クロムトリクロライド(ⅠⅠⅠ)、塩化鉄(ⅠⅠ)、塩化鉄(ⅠⅠⅠ)、塩化ニッケル(ⅠⅠ)、塩化ニッケル(ⅠⅠⅠ)、塩化バジウム(ⅠⅠ)、塩化ラチナ(ⅠⅠ)等が挙げられる。

【0023】前記の多価炭化水素を有する有機金属錯体を調製する際、遷移金属の濃度は特に制限されない。また、ここで用いられる溶剤としては特に限定されないものではないが、有機溶媒がより多く用いられる。例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、シクロヘキサン、デカリン等の脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、トリメチルベンゼン等の芳香族炭化水素類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素類が挙げられる。また、上記溶剤はそれぞれ単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。

【0024】また、錯体形成反応は、 $-80^{\circ}\text{C}$ から使用する反応溶媒の沸点までの任意の温度で行われ、好ましくは $20\sim 200^{\circ}\text{C}$ である。反応溶媒の沸点以上の温度で錯形成反応を行う場合には、加圧下で行うこともできる。反応時間は特に制限されず、通常1分～48時間、好ましくは5分～24時間である。なお、反応時のすべての操作は、空気と水分を避けて行なうことが望ましい。また、原料および溶媒は十分に乾燥しておくことが好ましい。

【0025】さらに別途合成法として、上記の方法により合成した三脚型構造を有する中性の多座配位子が配位した遷移金属のハロゲン錯体を原料に、アルキルアルミノキサンや金属トリド化合物を溶媒中で反応させて、本発明の三脚型構造を有する中性の多座配位子が配位した有機金属錯体を合成してもよい。

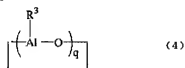
【0026】多座配位子が配位した当該有機金属錯体は、通常固体として沈殿するので、ろ別により反応溶媒から分離できる。さらに、必要に応じて、上記溶媒を用いて洗浄を行い、次いで乾燥してエチレンの三量化触媒の構成成分の一つである有機金属錯体が合成される。なお、沈殿しない場合は、溶媒留去、貧溶媒の添加あるいは冷却処理等により沈殿させることができる。

【0027】本発明においては、三脚型構造を有する中性の多座配位子が配位した有機金属錯体のうち、その多座配位子が facial に配位した有機金属錯体を用いることが好ましい。多座配位子が facial に配位した有機金属錯体を用いることにより、ポリエチレンの副生が抑えられる等の効果が認められる。ここで、多座配位子が facial に配位した錯体とは、多座配位子により3つの配位座が占有された6配位八面体型錯体の異性体の一つである【化学選書 有機金属化学—基礎と応用—、143頁（養華房）】。即ち、多座配位子により3つの配位座が占有された6配位八面体型錯体において、多座配位子が、3つの配位座が互いにシス位になるような配置で配位していることを意味する。

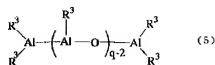
【0028】本発明において使用されるアルキルアルミノキサンは特に限定されるものではないが、下記一般式(4)および/または(5)

【0029】

【化7】



【化8】



(ここで、 $\text{R}^2$ は互いに同じでも異なってもよく、水素原子、または炭素数1～20の炭化水素基であり、 $q$ は2～60の整数である。)で表される、アルミニウムと酸素の結合を有するアルミニウムオキシ化合物である。一般式(4)および(5)において、 $\text{R}^2$ は各々同一でも異なってもよい。 $\text{R}^3$ は、例えば、水素原子、またはメチル基、エチル基、プロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、 $tert$ -ブチル基などで表すことができる炭素数1～20の炭化水素基である。また、 $q$ は2～60の整数である。用いられるアルキルアルミノキサンの使用量は、有機金属錯体1モルに対してアルミニウムが0.1～10000当量であり、好ましくは0.5～8000当量、より好ましくは1～5000当量である。

【0030】本発明において使用されるアルキル基含有化合物は特に限定されるものではないが、例えば、下記一般式(6)

$\text{R}_p\text{EY}_q$  (6)  
(式中、 $p$ は $0 < p \leq 3$ であり、 $q$ は $0 \leq q < 3$ であって、しかも $p+q$ は1～3である。 $\text{E}$ は周期表1族～3族の原子または周期表11族～13族の原子を表し、 $\text{R}$ は炭素数1～10のアルキル基からなる群より選ばれる1種以上を表し、 $\text{Y}$ は水素原子、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数6～10のアリール基およびハロゲン原子からなる群より選ばれる1種以上を表す。)で示される化合物が好適なものとして挙げられる。

【0031】上記一般式(6)において、炭素数1～10のアルキル基は特に限定されるものではないが、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基またはオクチル基等が挙げられる。アルコキシ基としては特に限定されるものではないが、例えば、メトキシド基、エトキシド基、プロトキシド基またはフェノキシド基等が挙げられる。アリール基としては特に限定されるものではないが、例えば、フェニル基等が挙げられる。ハロゲン原子としては特に限定されるものではないが、例えば、フッ素、塩素、臭素またはヨウ素が挙げられる。

【0032】なお、上記一般式(6)において、 $\text{E}$ がAlで、 $p$ と $q$ がそれぞれ1、5のとき、 $\text{AlR}_{1.5}\text{Y}_{1.5}$ となる。このような化合物は、理論的には存在しないが、通常、根拠的に $\text{Al}_2\text{R}_3\text{Y}_3$ のセスキ体として表現されており、これらの化合物も本発明に含まれる。

【0033】上記一般式(6)で示されるアルキル基含有化合物としては、例えば、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、 $n$ -ブチルリチウム、 $se$



c-ブチルリチウム、1-er-ブチルリチウム、ジエチルマグネシウム、エチルブチルマグネシウム、エチルクロロマグネシウム、エチルクロモマグネシウム、ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛、ジブチル亜鉛、トリメチルボラン、トリエチルボラン、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ-n-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-n-ヘキシルアルミニウム、トリ-n-オクチルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウム、ジメチルエチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムとトリド、ジイソブチルアルミニウムとトリド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシド、ジシクロヘキシルフェニルアルミニウム、エチルアルミニウムエトキシクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムプロピド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジシクロヘキシルアルミニウムクロリド、メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソブチルアルミニウムジクロリド等が挙げられる。これらのうち入手の容易さおよび活性の面から、トリアルキルアルミニウム化合物が好ましく用いられる。さらに好ましくはトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-n-ブチルアルミニウム、トリ-n-ヘキシルアルミニウムまたはトリ-n-オクチルアルミニウムが用いられる。これらのアルキル基含有化合物は単独で使用するのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。用いられるアルキル基含有化合物の使用量は、有機金属錯体1モルに対して0.1~10000当量であり、好ましくは3~3000当量、より好ましくは5~2000当量である。

【0034】本発明で用いられるハロゲン化された無機化合物は特に限定されるものではないが、下式一般式(7)

(7)  

$$\text{Z}_n\text{X}_h$$
 (式中、Zは周期表1族~2族の原子または周期表13族~15族の原子を表し、Xはハロゲン原子を表す、Xの個数hはZの個数に等しい自然数を表す。)で示される化合物が好適な例として挙げられる。具体的には、特に限定されるものではないが、フッ化水素、塩酸、炭化水素、ヨウ化水素、フッ化ナトリウム、塩化ナトリウム、臭化ナトリウム、塩化カリウム、二塩化マグネシウム、三フッ化ホウ素、三塩化ホウ素、三塩化タリウム、三塩化インジウム、三塩化ガリウム、四ヨウ化ゲルマニウム、四塩化ゲルマニウム、四臭化ゲルマニウム、四塩化ケイ素、四ヨウ化ケイ素、四臭化ケイ素、四フッ化ケイ素、四塩化鉛、四フッ化鉛、三塩化アルミニウム、三塩化ホウ素、四塩化スズ、三塩化リン、五塩化リン、三フッ化リン、三臭化リン、三ヨウ化リン、三塩化アンチモン、五塩化砒素、五塩化アンチモン、五塩化ビスマス

等が挙げられる。用いられるハロゲン化された無機化合物の使用量は、有機金属錯体1モルに対して0.0000001~10000当量であり、好ましくは0.000001~500当量、より好ましくは0.00001~100当量である。

【0035】本発明のハロゲン化された無機化合物と三脚型構造を有する中性の多座配位子が配位した有機金属錯体とアルキルアルミニウムキサン、あるいはハロゲン化された無機化合物と当該有機金属錯体とアルキルアルミニウムキサンとアルキル基含有化合物からなるエチレンの三量化触媒は、前記の有機金属錯体とアルキルアルミニウムキサン、アルキル基含有化合物、さらにハロゲン化された無機化合物を原料に、溶媒中で接触させることにより調製できる。接触方法は特に制限されない。

【0036】この触媒を調製する際の当該有機金属錯体の濃度は特に制限されないが、通常、溶媒1Lあたり0.001マイクロモル~100ミリモル、好ましくは0.01マイクロモル~10ミリモルの濃度で使用される。0.001マイクロモルより小さい触媒濃度では十分な活性が得られず、逆に100ミリモルより大きい触媒濃度では触媒活性が増加せず経済的でない。また、ここで用いられる溶媒としては、例えば、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン、ノナン、デカン、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロオクタン、デカリン等の脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン、トリメチルベンゼン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の芳香族炭化水素類および塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン等の塩素化炭化水素類が挙げられる。また、反応生成物、即ち、1-ヘキセンを溶媒として用いることもできる。これらの溶媒は、それぞれ単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。ここで、エチレンの三量化反応時の有機金属錯体濃度をコントロールする目的で、必要に応じて濃縮や希釈とも差し支えない。

【0037】また、前記のハロゲン化された無機化合物と当該有機金属錯体とアルキルアルミニウムキサン、あるいはハロゲン化された無機化合物と当該有機金属錯体とアルキルアルミニウムキサンとアルキル基含有化合物を接触させる際の温度は、-100~250℃、好ましくは0~200℃である。接触時間は特に制限されず、1分~24時間、好ましくは2分~2時間である。なお、接触時のすべての操作は、空気と水分を避けて行なうことが望ましい。また、原料および溶媒は十分に乾燥しておくことが好ましい。

【0038】本発明のエチレンの三量化反応は、前記のハロゲン化された無機化合物と当該有機金属錯体とアルキルアルミニウムキサン、あるいは当該有機金属錯体とハロゲン化された無機化合物とアルキルアルミニウムキサンとア

ルキル基含有化合物からなる触媒とエチレンを接触させることにより行うことができる。接触方法は特に制限されないが、例えば、三量化反応の原料であるエチレンの存在下に、ハロゲン化された無機化合物と当該有機金属錯体とアルキルアルミニウム化合物、あるいはハロゲン化された無機化合物と当該有機金属錯体とアルキルアルミニウム化合物とアルキル基含有化合物を接触させて、接触と同時に三量化反応を開始する方法、またはハロゲン化された無機化合物と当該有機金属錯体とアルキルアルミニウム化合物、あるいはハロゲン化された無機化合物と当該有機金属錯体とアルキルアルミニウム化合物とアルキル基含有化合物を接触させて、三量化反応を行う方法がとられる。なお、これらの混合順序は特に制限されない。

【0039】本発明におけるエチレンの三量化反応の温度は、 $-100\sim 250^{\circ}\text{C}$ であるが、好ましくは $0\sim 200^{\circ}\text{C}$ である。反応圧力は、反応系がエチレン雰囲気であれば特に制限されないが、通常、絶対圧で $0.01\sim 3000\text{ k g/cm}^2$ であり、好ましくは $0.1\sim 300\text{ k g/cm}^2$ である。また、反応時間は、5秒～6時間である。また、エチレンは、前記の圧力を保つように連続的に供給してもよい。原料開始時に前記圧力で封入して反応させてもよい。原料ガスであるエチレンには、反応に不活性なガス、例えば、窒素、アルゴン、ヘリウム等が含まれていても何ら差し支えない。なお、エチレン三量化反応のすべての操作は、空気と水分を避けて行うことが望ましい。また、エチレンは十分に乾燥しておくことが好ましい。

【0040】本反応は、回分式、半回分式、連続式のいずれでも実施できる。エチレンの三量化反応終了後、反応液に、例えば、水、アルコール、水酸化ナトリウム水溶液等の失活剤を添加して反応を停止させることができる。失活した觸媒の回収は公知の脱処理方法、例えば、水またはアルカリ水溶液による抽出等で除去できる。生成した1-ヘキセンは、公知の抽出法や蒸留法により反応液より分離される。また、副生するポリエチレンは、反応液出口で公知の遠心分離法や1-ヘキセンを蒸留分離する際の残渣として分離除去することができる。

【0041】

【実施例】以下に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、これらの実施例は本発明の概要を示すもので、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0042】IR測定：IRは、島津製作所製 赤外分光光度計 (FTIR-8100) を用いて、ネジール法で測定した。

【0043】ガスクロマトグラフィーによる分析：反応液に含まれる炭素数4～8の生成物の定量は、GLサイエンス製 TC-1のカラムを装着した島津製作所製

ガスクロマトグラフ (GC-14A) を用いて分析した。分析条件は、窒素キャリアを用い、インジェクション温度 $280^{\circ}\text{C}$ 、検出器温度 $280^{\circ}\text{C}$ に設定し、内部標準としてn-ヘプタンを用いた。分析は、このガスクロマトグラフに反応液を、 $1.2\mu\text{L}$ 注入した後、カラムの温度を $40^{\circ}\text{C}$ から $250^{\circ}\text{C}$ まで昇温することにより行った。

【0044】また、炭素数10以上の生成物は、上記ガスクロマトグラフとは別途用意したGLサイエンス製 TC-1のカラムを装着した島津製作所製 ガスクロマトグラフ (GC-14A) を用いて分析した。分析条件は、窒素キャリアを用い、インジェクション温度 $300^{\circ}\text{C}$ 、検出器温度 $300^{\circ}\text{C}$ に設定し、内部標準としてn-ヘプタンを用いた。分析は、このガスクロマトグラフに反応液を、 $1.4\mu\text{L}$ 注入した後、カラムの温度を $50^{\circ}\text{C}$ から $300^{\circ}\text{C}$ まで昇温することにより行った。

【0045】気体中に含まれる生成物は、クロムパック製  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KCl}$ のカラムを装着した島津製作所製 ガスクロマトグラフ (GC-9A) を用いて分析した。分析条件は、窒素キャリアを用い、インジェクション温度 $200^{\circ}\text{C}$ 、検出器温度 $200^{\circ}\text{C}$ およびカラム温度 $120^{\circ}\text{C}$ に設定し、絶対検量法を用いた。分析は、このガスクロマトグラフに回収した気体を $0.2\text{ mL}$ 注入することにより行った。

【0046】参考例1

内容積 $100\text{ mL}$ のシュレンク管に、J. Amer. Chem. Soc., 92, 5118 (1970) に記載の方法を用いて合成した三脚型構造を有するトリス (3-フェニル-5-メチル-1-ビザゾリル) メタン ( $346\text{ mg}$ 、トリス (テトラヒドロフラン) クロムトリクロライド (III)  $255\text{ mg}$ 、テトラヒドロフラン $5\text{ mL}$ とトルエン $20\text{ mL}$ を加え、窒素雰囲気下で24時間 $95^{\circ}\text{C}$ で攪拌した。生成した結晶をろ別し、トリス (3-フェニル-5-メチル-1-ビザゾリル) メタン クロムトリクロライド (III) を得た (IR (KB):  $1566\text{ cm}^{-1}$ )。以下、この錯体を錯体Aと称する。

【0047】参考例2

内容積 $100\text{ mL}$ のシュレンク管に、J. Amer. Chem. Soc., 92, 5118 (1970) に記載の方法を用いて合成した三脚型構造を有するトリス (3-フェニル-1-ビザゾリル) メタン ( $120\text{ mg}$ 、トリス (テトラヒドロフラン) クロムトリクロライド (III)  $94\text{ mg}$ 、トルエン $18\text{ mL}$ を加え、窒素雰囲気下で12時間 $100^{\circ}\text{C}$ で攪拌した。生成した結晶をろ別し、トリス (3-フェニル-1-ビザゾリル) メタン クロムトリクロライド (III) を得た (IR (KB):  $1540\text{ cm}^{-1}$ )。以下、この錯体を錯体Bと称する。

【0048】参考例3

内容積100mLのシュレンク管に、J. Amer. Chem. Soc., 92, 5118 (1970)に記載の方法を用いて合成した三脚型構造を有するトリス(3-(4-トリル)-1-ピラゾリル)メタン 400mg、トリス(テトラヒドロフラン)クロムトリクロライド(III) 295mg、トルエン30mLを加え、窒素雰囲気下で12時間100℃で攪拌した。生成した結晶をろ別し、トリス(3-(4-トリル)-1-ピラゾリル)メタンクロムトリクロライド(III)を得た(IR(KBr): 1541 cm<sup>-1</sup>)。以下、この錯体を錯体Cと称する。

#### 【0049】比較例1

温度計および攪拌装置を備えた内容積150mLのガラス製耐圧反応容器に、窒素下で、参考例1で合成した錯体Aと乾燥したトルエン60mLを入れ、混合攪拌した。攪拌速度を1200rpmに調整後、メチルアルミニウムのトルエン溶液を窒素で導入し、混合攪拌を30分行った。

【0050】次いで、反応容器を80℃に加熱し、反応容器内の圧力を5kg/cm<sup>2</sup>となるようにエチレンガスを吹き込み、エチレンの三量化反応を開始した。以後、前記圧力を維持するように導入し続け、これらの反応条件を保った状態で30分反応を行なった。その後、反応容器中に水を窒素で圧入することにより触媒を失活させて反応を停止した。

【0051】反応容器を室温まで冷却し、次いで脱圧した。反応液および回収した気体中に含まれる生成物をガスクロマトグラフィーにより分析した。反応条件および結果を表1、表2に示す。

#### 【0052】比較例2

温度計および攪拌装置を備えた内容積150mLのガラス製耐圧反応容器に、窒素下で、参考例1で合成した錯体Aと乾燥したトルエン60mLを入れ、混合攪拌した。攪拌速度を1200rpmに調整後、トリイソブチルアルミニウムとメチルアルミニウムのトルエン中で

混合した溶液を窒素で導入し、30分間混合攪拌した。

【0053】次いで、反応容器を80℃に加熱し、反応容器内の圧力を5kg/cm<sup>2</sup>となるようにエチレンガスを吹き込み、エチレンの三量化反応を開始した。以後、前記圧力を維持するように導入し続け、これらの反応条件を保った状態で30分反応を行なった。その後、反応容器中に水を窒素で圧入することにより触媒を失活させて反応を停止した。

【0054】反応容器を室温まで冷却し、次いで脱圧した。反応液および回収した気体中に含まれる生成物をガスクロマトグラフィーにより分析した。反応条件および結果を表1、表2に示す。

#### 【0055】実施例1～4

温度計および攪拌装置を備えた内容積150mLのガラス製耐圧反応容器に、窒素下で、表1に示した所定量の有機金属錯体(参考例1～3で合成した錯体A、錯体Bまたは錯体C)と乾燥したトルエン60mL、およびアルキルアルミニウムと四塩化ゲルマニウムまたはアルキルアルミニウムとアルキル基含有化合物と四塩化ゲルマニウムを入れ、その後30分間、1200rpmで混合攪拌した。

【0056】次いで、反応容器を80℃に加熱し、攪拌速度を1200rpmのまま、反応容器内の圧力を5kg/cm<sup>2</sup>となるようにエチレンガスを吹き込み、エチレンの三量化反応を開始した。以後、前記圧力を維持するように導入し続け、これらの反応条件を保った状態で30分反応を行なった。その後、反応容器中に水を窒素で圧入することにより触媒を失活させて反応を停止した。

【0057】反応容器を室温まで冷却し、次いで脱圧した。反応液および回収した気体中に含まれる生成物をガスクロマトグラフィーにより分析した。反応条件および結果を表1、表2に示す。

#### 【0058】

##### 【表1】

表1 エチレン三量化反応の仕込み組成

実験番号	アルキルアルミニウム(*) (Al/Gaモル比)	アルキル基含有化合物(2) (Al/Gaモル比)	GeCl <sub>4</sub> (Ga/Gaモル比)
比較例1	300(4)	なし	なし
比較例2	60(4)	300(4)	なし
実施例1	300(4)	なし	0.01
実施例2	60(4)	300(4)	0.01
実施例3	60(4)	300(4)	0.01
実施例4	60(4)	300(4)	0.01

(\*)メチルアルミニウム使用。(2)トリ-iso-ブチルアルミニウム使用。

(\*)7721mmol/L溶液を8.0mL使用。(4)192mmol/L溶液を5.0mL使用。(5)261mmol/L溶液を5.0mL使用。

【表2】

表2 エチレン3重化反応の仕込み組成

実験番号	1-ヘキセン3重化		ポリマー/生成物	オリゴマー分率 (wt%)				$\alpha$ -ヘキセン
	1 (kg/g Cr/h)	2 (g/L-触媒溶液/h)		G4	G6	G8以上	(wt%)	
比較例1	2.8	30.5	<0.1	2.6	78.4	21.0	85.6	
比較例2	3.7	39.0	trace	9.4	87.1	3.5	94.3	
実施例1	3.8	38.0	trace	0.3	87.2	12.5	95.0	
実施例2	4.6	47.6	trace	4.7	92.0	3.3	94.8	
実施例3	5.7	60.2	trace	3.5	92.4	4.1	95.5	
実施例4	5.1	53.8	trace	2.1	94.9	3.0	95.1	

(\*1) X8オリゴマー中の1-ヘキセン分率

反応条件: 比較例1〜2と実施例1〜2について、触媒A(16  $\mu$ mol)、エチレン(5kg/cm<sup>2</sup>)、80°C、30分、攪拌速度(1200rpm)反応条件: 実施例3について、触媒B(16  $\mu$ mol)、エチレン(5kg/cm<sup>2</sup>)、80°C、30分、攪拌速度(1200rpm)反応条件: 実施例4について、触媒C(16  $\mu$ mol)、エチレン(5kg/cm<sup>2</sup>)、80°C、30分、攪拌速度(1200rpm)

【発明の効果】本発明によれば、ハロゲン化された無機化合物と三脚型構造を有する中性の多座配位子が配位した有機金属錯体とアルキルアルミノキサン、あるいはハロゲン化された無機化合物と当該有機金属錯体とアルキ

ルアルミノキサンとアルキル基含有化合物からなるエチレンの三量化触媒は、安定で取り扱いが容易であり、しかもこれを用いるとエチレンから効率よく、かつ高選択的に1-ヘキセンを製造することができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

FI

(参考)

C08F 10/02

C08F 10/02

Fターム(参考) 4G069 AA06 AA08 BA21B BA27A

BA27B BB08A BB08B BC16A

BC16B BC23B BC57A BC58B

BD02A BD02B BE01B BE13B

BF46B CF47

4H039 CA20 CL19

4J028 AA01A AB00A AB01A AC001A

AC09A AC27A AC38A AC41A

AC42A AC44A AC45A AC46A

AC47A AC48A AC49A AC50A

BA01B BA02B BB01B BB02B

BC01B BC05B BC06B BC09B

BC15B BC19B BC24B BC25B

CA13C CA14C CA16C CA17C

CA19C CA20C CA52C BB02

FA06 FA07 GB01